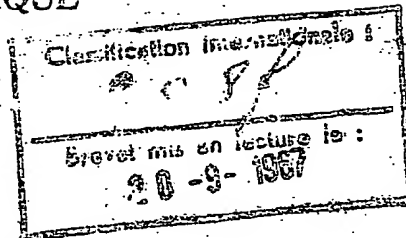


N° 695.770



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention :

Vu le procès-verbal dressé le 20 mars 1967 à 15 h. 20
au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Société SOLVAY & Cie, Société en
Commandite Simple,
33, rue Prince Albert, Ixelles,

un brevet d'invention pour : Procédé et dispositif de prélèvement d'une
suspension de polymères oléfiniques d'un réacteur fonctionnant
en continu,

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 20 septembre 1967.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur Général,

J. HAMELS.

MEMOIRE DESCRIPTIF Cas S.67/5

Déposé à l'appui d'une demande
de

BREVET D'INVENTION

formée par

La Société en Commandite Simple dite : SOLVAY et Cie

pour :

Procédé et dispositif de prélèvement d'une suspension
de polymères oléfiniques d'un réacteur fonctionnant en continu

- - -

La présente invention concerne un procédé de prélèvement d'une suspension de polymères oléfiniques dans des réacteurs fonctionnant en continu ainsi qu'un dispositif permettant de réaliser le procédé.

Dans les divers procédés de polymérisation en continu de monomères non saturés, l'élimination des produits polymérisés du réacteur de polymérisation est un problème essentiel dont la solution conditionne le bon fonctionnement du réacteur ainsi que l'obtention de polymères de propriétés constantes.

A l'heure actuelle, selon les procédés habituellement utilisés, l'élimination des produits polymérisés s'avère très difficile et nécessite

Aug

le prélèvement de grandes quantités de diluant et de réactifs qu'il faut ensuite séparer du polymère et traiter en vue de leur recyclage dans l'autoclave de polymérisation.

5 Le procédé et le dispositif faisant l'objet de la présente invention permettent d'éviter la plupart de ces inconvénients.

L'objet de la présente invention réside dans un procédé pour le prélèvement d'une suspension de polymères oléfiniques dans un réacteur où l'on réalise en continu la polymérisation des oléfines sous basse pression dans un diluant inerte en présence d'un catalyseur de polymérisation, 0 procédé consistant à prélever une quantité substantielle de la suspension brute de polymère du réacteur de polymérisation et à la déverser dans une zone de décantation, à prélever d'une part, du brouet enrichi en polymère au moins une partie correspondant à la production du réacteur en polymère, et d'autre part, à recycler au réacteur de polymérisation le liquide dilué 5 en polymère extrait du décanteur.

Une variante du procédé décrit ci-dessus consiste à prélever du brouet enrichi en polymère, outre la quantité de brouet correspondant à la production en polymère du réacteur, une portion supplémentaire que l'on recycle au réacteur.

1 L'invention concerne également un procédé tel que décrit ci-dessus, dans lequel on introduit dans le liquide dilué en polymère extrait du décanteur et recyclé au réacteur, au moins un des constituants du milieu réactionnel et en particulier le monomère à polymériser et éventuellement l'appoint de diluant et l'agent de transfert de chaîne, le catalyseur étant 5 introduit directement au réacteur.

Une variante préférentielle du procédé de l'invention décrit ci-dessus, réside dans le réglage des proportions respectives de brouet enrichi en polymère et de liquide dilué en polymère s'échappant du décanteur au moyen

d'une vanne de réglage montée sur la conduite de recyclage du liquide dilué en polymère.

L'invention concerne en outre un dispositif pour réaliser le procédé décrit ci-dessus.

5 Ce procédé et ce dispositif sont applicables d'une manière générale au prélèvement de polymères obtenus par polymérisation continue d'oléfines et plus particulièrement de l'éthylène, du propylène, du 1 butène, du 1 pentène, du 4 méthylpentène 1 et du 1,3 butadiène ainsi qu'à la copolymérisation des oléfines entre-elles ou avec des dioléfines conjuguées ou non.

10 L'invention est applicable au prélèvement des polymères et des copolymères obtenus sous forme de particules solides non dissoutes dans le diluant inerte et résultant de la polymérisation d'une ou plusieurs oléfines à l'aide de tout catalyseur utilisable pour la polymérisation sous basse pression.

5 De tels catalyseurs sont notamment les catalyseurs contenant de l'oxyde de chrome au moins partiellement à l'état hexavalent, déposé sur des supports tels que le bioxyde de silicium, l'oxyde d'aluminium et les silicates d'aluminium ou des catalyseurs résultant de l'action de composés réducteurs sur des composés de métaux des groupes IV A à VI A du Tableau Périodique.

0 De tels catalyseurs sont par exemple, les combinaisons du chlorure de diéthylaluminium ou de triisobutylaluminium avec un tétrahalogénure de titane, le trichlorure de titane ou le composé complexe de formule générale $3 \text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$.

5 Sont également utilisables les catalyseurs supportés à haute réactivité et en particulier ceux obtenus en activant, à l'aide d'un composé organométallique et de préférence un trialkylaluminium ou un halogénure d'alkylaluminium, le produit de la réaction entre un composé d'un métal de transition et un support solide constitué, par exemple d'un hydroxychlorure d'un

4

métal bivalent, en particulier l'hydroxychlorure de magnésium ou d'un phosphat inorganique contenant un ou plusieurs groupement hydroxyles fixés sur la molécule et/ou de l'eau de cristallisation. Dans ce cas, les composés de métaux de transition sont choisis notamment parmi les halogénures, les halogénoalcoxydes et les alcoxydes de métaux des groupes IV A, V A et VI A du Tableau Périodique et plus particulièrement les dérivés du titane et du vanadium tels $TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $VOCl_3$, $VOCl_5$ ou $VO(OC_4H_9)_3$.

La polymérisation est effectuée en présence d'un hydrocarbure liquide servant de diluant, qui est inerte dans les conditions de polymérisation et dans lequel la majeure partie du polymère est insoluble dans les conditions de polymérisation.

Des diluants appropriés sont les hydrocarbures paraffiniques tels ceux qui contiennent de 3 à 8 atomes de carbone par molécule et en particulier le n butane, l'isobutane, le n pentane, l'isopentane et le n hexane ainsi que les hydrocarbures cycliques saturés comme le cyclohexane, le cyclopentane et le méthylcyclohexane.

Un diluant particulièrement approprié dans certains cas est le monomère lui-même, maintenu à l'état liquide sous sa pression de saturation.

La figure unique annexée montre schématiquement un dispositif parmi d'autres utilisable pour la réalisation de l'invention.

Le réacteur de polymérisation 1, chauffé ou refroidi au moyen d'une double enveloppe est muni d'un agitateur 2, permettant un excellent brassage du milieu réactionnel, et au moins une tubulure non représentée permettant l'introduction du catalyseur de polymérisation.

La tubulure 3 munie d'une pompe 4 permet de prélever d'une manière continue une quantité substantielle de la suspension brute de polymère du réacteur 1 et de l'envoyer à l'aide de la tubulure 5 dans un décanteur 6,

par exemple du type cyclone.

Une partie du brouet concentré déchargé du séparateur 6 est renvoyée au réacteur de polymérisation 1 à l'aide de la conduite 7, tandis que l'autre partie correspondant sensiblement à la production en polymère du réacteur est prélevée périodiquement ou continuellement par la vanne 9 montée sur la tubulure 8.

D'autre part, la suspension diluée en polymère extraite du séparateur 6 est renvoyée au réacteur de polymérisation 1, au moyen d'une conduite 10 munie d'une vanne de réglage 11 dont l'ouverture conditionne le degré d'épaississement de la suspension concentrée par le réglage des proportions respectives de brouet enrichi en polymère et de liquide dilué en polymère s'échappant du séparateur 6.

On a également prévu une tubulure 12 et une vanne 13 permettant d'introduire dans le liquide dilué en polymère, recyclé au réacteur, les constituants du milieu réactionnel et notamment le monomère, le diluant et éventuellement un agent de transfert de chaîne, dans des conditions où la réaction de polymérisation ne peut s'amorcer du fait de l'absence de catalyseur solide en suspension.

Comme appareil de décantation, on peut utiliser outre les séparateurs du type cyclone, d'autres types classiques de séparateurs tels que les réservoirs de décantation en continu, des séparateurs centrifuges ou des centrifugeuses.

Comme autoclave de polymérisation, on peut utiliser tout réacteur fonctionnant en continu et en particulier un réacteur à circuit fermé et à trajet de circulation continu.

Grâce au procédé et au dispositif faisant l'objet de l'invention, on réduit notablement les quantités de monomère non converti et de liquide de suspension à traiter en vue de leur recyclage au réacteur de polymérisation.

On limite également la quantité d'éthylène à recomprimer et à épurer en vue de son recyclage au réacteur.

De plus, le dispositif conforme à l'invention permet de prédissoudre dans le courant de liquide dilué en polymère extrait du séparateur, les constituants du milieu réactionnel tel que le monomère, le diluant et éventuellement un agent de transfert de chaîne dans des conditions où la réaction ne peut s'amorcer du fait de l'absence de catalyseur solide en suspension.

Un tel procédé est particulièrement efficace pour éviter de grandes hétérogénéités de concentration des réactifs en certains points du réacteur, lesquelles peuvent être responsables de la formation des fractions de polymère aux propriétés indésirables. Une variante du dispositif appliqué au procédé de l'invention consiste à utiliser le séparateur dans des conditions où il opère un classement granulométrique de manière à séparer un brouet concentré ne contenant que des particules supérieures à une certaine granulométrie. Les particules plus fines, constituées surtout de grains enrichis en catalyseurs sont alors recyclées au réacteur par le circuit du liquide dilué en polymère.

En opérant de cette manière, on améliore la productivité du catalyseur solide en évitant de perdre, en les sortant prématurément du réacteur, des grains riches en catalyseur et ayant très peu séjourné dans le réacteur de polymérisation.

Dans ce cas, on évitera toutefois, de prédissoudre le monomère ou d'autres composants réactifs dans le liquide dilué en polymère recyclé au réacteur, pour éviter toute polymérisation dans la tubulure de recyclage.

Exemple 1

A titre de comparaison avec le procédé et le dispositif de l'invention et pour mieux en dégager les avantages, on a effectué un essai de polymérisation dans lequel on prélève de la suspension de polymère et on

recyclage des réactifs sont effectués de la manière classique en n'utilisant pas le dispositif mis au point par la demanderesse.

On utilise un réacteur de polymérisation d'éthylène, d'une capacité de 200 litres, complètement plein de liquide et donc sans volume gazeux, dans des conditions où la concentration en éthylène dans l'hexane utilisé comme diluant est de 3 gr par litre d'hexane.

La quantité de catalyseur solide introduite au réacteur est de 6 gr/h.

Ce catalyseur est constitué par le produit de la réaction entre $Mg(OH)Cl$ et $TiCl_4$, obtenu comme décrit au brevet français 1 448 320. Ce catalyseur est activé par du triisobutylaluminium.

La pression de régime régnant dans le réacteur est de 30 Kgr/cm^2 et la température de la réaction de 80° C . La concentration en polyéthylène en régime au réacteur est de $0,135 \text{ Kgr/L}$ d'hexane.

La production horaire du polyéthylène est de $6,750 \text{ Kgr/h}$.

Pour une production de $6,75 \text{ Kgr/h}$ la quantité d'hexane extraite du réacteur et qui doit être traitée avant son recyclage est de $\frac{6,75}{0,135} = 50 \text{ L/heure}$ et la quantité d'éthylène non transformé est donc de $3 \times 50 = 150 \text{ gr/heure}$.

La quantité d'hexane entraînée avec le polyéthylène est remplacée par une quantité équivalente soit 50 L/heure de solvant frais d'appoint.

La quantité d'éthylène introduite au réacteur est de $6,750 + 0,150 = 6,9 \text{ Kgr/h}$. Si cet éthylène est prédisposé dans l'appoint d'hexane, sa concentration sera de $\frac{6,9}{50} = 0,138 \text{ Kgr/L}$ d'hexane.

Une solution aussi concentrée introduite en un point du réacteur y crée une zone de contraction hétérogène qui nécessite ensuite une agitation très intense du réacteur dans le but de réduire l'étendue et l'importance de cette zone de concentration élevée.

Exemple 2

On applique au réacteur le dispositif représenté à la figure unique ci-annexée et on opère dans les mêmes conditions de polymérisation que celles décrites à l'exemple 1.

5 On soutire la suspension brute de polyéthylène à l'aide de la pompe 4 qui débite 1135 L de suspension par heure.

Cette suspension est ensuite introduite dans le séparateur 6 où 500 L d'hexane/heure sont séparées sous forme de liquide clair ne contenant pratiquement pas le polymère.

10 Le brouet concentré est déchargé du séparateur à un débit de 635 L/h. Il est constitué de 135 Kgr de polyéthylène/heure et de 500 L d'hexane/h. Pour une production, soutirée par la vanne 8, égale à celle de l'exemple 1, à savoir 6,75 Kgr de polyéthylène/heure, la quantité d'hexane entraînée avec le polymère et qui doit donc être traitée avant son recyclage, n'est plus que de $500 \times \frac{6,75}{135} = 25$ L/heure et la quantité d'éthylène non trans-
15 formé est donc de $3 \times 25 = 75$ gr/heure.

En outre, si l'on prédissout les 6,825 Kgr d'éthylène dans les 500 L/h de liquide dilué en polymère recueilli du séparateur et destiné au recyclage dans le réacteur, la concentration de cette solution ne sera plus que de $\frac{6825}{500} = 13,6$ gr d'éthylène/L.
20

Cette concentration en éthylène dans l'hexane de recyclage qui est beaucoup plus proche de la concentration moyenne au réacteur, est acceptable et réduit considérablement les risques d'hétérogénéité locale au réacteur.

25 Bien entendu, on peut limiter encore la quantité de solvant entraînée par le polyéthylène en enrichissant encore davantage en polymère la suspension sortant du séparateur. La limite à cet enrichissement sera déterminée par la possibilité de pomper la suspension concentrée pour son recyclage au réacteur.

REVENDICATIONS

1 - Procédé pour le prélèvement d'une suspension de polymères oléfiniques dans un réacteur où l'on réalise en continu la polymérisation des oléfines sous basse pression dans un diluant inerte en présence d'un catalyseur de polymérisation, procédé consistant à prélever une quantité substantielle de la suspension brute de polymère du réacteur de polymérisation et à la déverser dans une zone de décantation, à prélever d'une part, du brouet enrichi en polymère au moins une partie correspondant à la production en polymère du réacteur, et d'autre part, à recycler au réacteur de polymérisation le liquide dilué en polymère extrait du décanteur.

2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on prélève du brouet enrichi en polymère, outre la quantité de brouet correspondant à la production en polymère du réacteur, une portion supplémentaire que l'on recycle au réacteur.

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans le liquide dilué en polymère extrait du décanteur et recyclé au réacteur on introduit au moins un des constituants du milieu réactionnel.

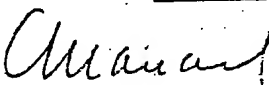
4 - Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que dans le liquide dilué en polymère extrait du décanteur et recyclé au réacteur, on introduit le monomère à polymériser et éventuellement l'appoint de diluant et l'agent de transfert de chaîne, le catalyseur étant introduit au réacteur.

5 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on règle les proportions respectives de brouet enrichi en polymère et de liquide dilué en polymère s'échappant du décanteur au moyen d'une vanne de réglage montée sur la conduite de recyclage du liquide dilué en polymère.

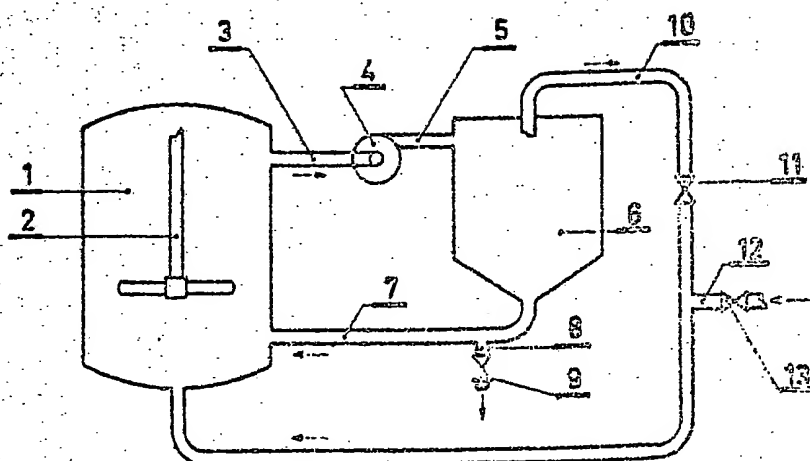
6 - Dispositif pour l'exécution du procédé suivant les revendications précédentes, comprenant un réacteur de polymérisation fonctionnant en continu, une zone de décantation destinée à recevoir la suspension brute de polymère, un dispositif de prélèvement du brouet enrichi en polymère, éventuellement un circuit de recyclage au réacteur de polymérisation du brouet enrichi en polymère, un circuit de recyclage au réacteur de polymérisation du liquide dilué en polymère, éventuellement pourvu d'un dispositif de réglage du débit et d'un dispositif permettant l'introduction des constituants du milieu réactionnel.

Bruxelles, le 20 MARS 1967

P.Pon de la Société dite : SOLWAY et Cie



C.MASSART



Bruxelles, le 20 MARS 1957
 P.Pon de la Société dite : SOLVAY et Cie

Massart
 C.MASSART

AN 1969:4994 HCAPLUS
 DN 70:4994
 TI Removal of a suspension of olefin polymers from a
 continuous reactor
 PA Solvay et Cie
 SO Belg., 11 pp.
 CODEN: BEXXAL
 DT Patent
 LA French
 CC 36 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN.CNT-1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	BE-----695770		19670920	BE	19670320
AB	<p>Polyolefins in an inert diluent are removed continuously from the polymerization reactor and passed into a cyclone separator or similar apparatus. The liquid in the upper part of the separator is relatively low in polymer content and is drawn off and recycled. The liquid at the bottom of the separator is high in polymer content, and part of this liquid is removed at a rate so as to remove the polymer at the rate at which it is being prepared. The separation process reduces both the loss of unreacted monomer and the amount of solvent which must be removed from the isolated polymer and purified for recycling to the continuous reactor. Thus, in the preparation of 6.75 kg. polyethylene/hr. by a prior-art process, loss of unreacted ethylene was 150 g./hr. and the amount of hexane diluent which had to be purified before reuse was 50 l./hr. When the cyclone separator was used, these values were 75 g./hr. and 25 l./hr., resp., for the same polymerization rate.</p>				
ST	polyethylene prepn continuous removal				
IT	Olefins, preparation				
	RL: PREP (Preparation)				
	(removal from reactor in)				
IT	9002-88-4P, preparation				
	RL: PREP (Preparation)				
	(removal from reactor in)				